

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

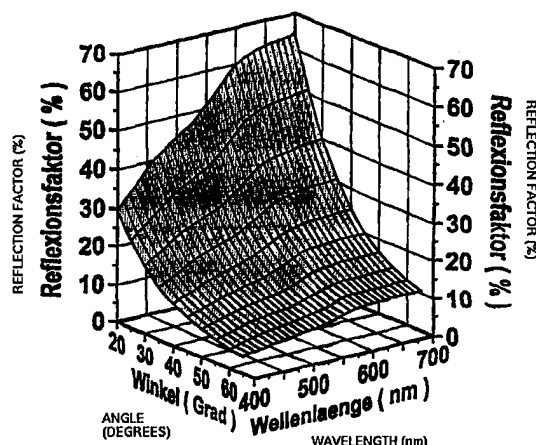
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01J 3/46, G01N 21/47	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/53285 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1998 (26.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02699 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Mai 1998 (08.05.98) (30) Prioritätsdaten: 197 20 887.8 17. Mai 1997 (17.05.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF- TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KETTLER, Wilhelm, H. [DE/DE]; Mirker Strasse 57, D-42105 Wuppertal (DE). KOLB, Matthias [DE/DE]; Gustav-Heinemann-Strasse 66, D-42111 Wuppertal (DE). KRAUSE, Hartmut [DE/DE]; Butscheid 1a, D-42929 Wermelskirchen (DE). (74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL LEIFERT; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: METHOD FOR CALCULATING DYE FORMULATIONS OF PIGMENTED EFFECT DYEING TONES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FARBREZEPTBERECHNUNG PIGMENTIERTER EFFEKTFARBTÖNE

(57) Abstract

The invention relates to a method for calculating the dye formulations of pigmented effect dyeing tones, wherein i) a calibration table is drawn up for each pigment forming part of a colorant system and the pertaining reflection factors are determined experimentally; ii) the optical material parameters are determined from the measured reflection factors for each pigment forming part of a colorant system using a radiation transport model to describe the diffusion of light in particular media; iii) pseudo-pigment are formed from all of the wafer-like effect pigments forming part of a colorant system and from a fixed amount of one or several coloristically inert and topologically influenceable filling materials enabling the optical material parameters to be determined by means of said calibration table; iv) the reflection spectra of a post-adjustable effect dyeing tone is computationally simulated upon availability of formulation components or pigments and/or pertaining pseudo-pigments forming part of a colorant system on the basis of the material parameters using an appropriate radiation transport model to describe the diffusion of light, in particular media, wherein the appropriate amount of pigment, pseudo-pigment and topologically influenceable filling material is obtained.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Farbrezeptberechnung pigmentierter Effektfarbtöne, wobei i) für jedes einem Färbemittelsystem zugrundeliegende Pigment eine Eichstaffel erstellt wird und die zugehörigen Reflexionsfaktoren experimentell ermittelt werden, ii) aus den gemessenen Reflexionsfaktoren für jedes dem Färbemittelsystem zugrundeliegende Pigment unter Verwendung eines Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären Medien die optischen Materialparameter bestimmt werden, iii) aus allen dem Färbesystem zugrundeliegenden plättchenförmigen Effektpigmenten und jeweils einer fixen Menge eines oder mehrerer koloristisch inerter topologiebeeinflussender Füllstoffe sogenannte Pseudopigmente gebildet werden, von denen über eine Eichstaffel ebenfalls die optischen Materialparameter bestimmt werden, iv) und bei Vorgabe von Rezeptkomponenten bzw. Pigmenten und/oder zugehörigen Pseudopigmenten aus einem Färbemittelsystem anhand der optischen Materialparameter unter Verwendung eines geeigneten Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären Medien die Reflexionsspektren eines nachzustellenden Effektfarbtöns rechnerisch simuliert werden, wobei sich für jedes Pigment, jedes Pseudopigment und den topologiebeeinflussenden Füllstoff die zugehörige Menge ergibt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Verfahren zur Farbrezeptberechnung pigmentierter Effektfarbtöne

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Farbrezeptberechnung beliebig pigmentierter Effektfarbtöne. Das Verfahren findet Anwendung im Bereich der effektgebenden Oberflächenbeschichtung, insbesondere dann, wenn alle Pigmente ermittelt werden sollen, mit denen eine Oberflächenbeschichtung eingefärbt ist, um an Hand einer
10 Farbtönvorlage Farbtöne nachzustellen. Das Verfahren ist jedoch auch anwendbar zur Farbrezeptkorrekturrechnung.

15

Die Nachstellung von Farbtönen unbekannter Pigmentierung kann als wesentliche Problemstellung aller Koloristikbereiche eines Lackunternehmens angesehen werden. Insbesondere im Bereich der Fahrzeuglackierung ist in den letzten Jahren die Pigmentpalette kontinuierlich erweitert worden. Dabei ist die Zahl der Effektfarbtöne besonders stark angestiegen. Von den Stylisten werden in wachsendem Maße Effektpigmente in beliebigen Kombinationen in Farbtöne eingearbeitet. Angesichts dieser Entwicklungen kommt der Umsetzung effizienter Methoden zur Minimierung
20 des Aufwandes bei der Nachstellung dieser Farbtönenklasse eine große wirtschaftliche Bedeutung zu.

25

Nahezu alle Effektpigmenttypen, wie z. B. Aluminium-, Interferenz- oder Flüssigkristallpigmente, besitzen einen zweidimensionalen Charakter mit einer lateralen Ausdehnung in der Größenordnung von 5-40 μm und einer Dicke kleiner als 5 μm . Ausgeprägte Helligkeits- und Farbeffekte können nur bei optimaler paralleler Ausrichtung der Teilchen bezüglich der Lackoberfläche erreicht werden. Die Orientierung der Plättchen ist eine Eigenschaft des jeweiligen Lacksystems, in dem diese Pigmente eingesetzt werden und sie ist abhängig von den
30 Applikationsparametern.

Bei der Nachstellung von Effektfarbtönen unbekannter Pigmentierung müssen zur

Sicherstellung der beispielsweise im Bereich der Fahrzeug-/Automobillackierung geforderten hohen Qualität eine Reihe von Randbedingungen erfüllt werden.

Voraussetzung für eine qualitativ hochwertige Ausarbeitung ist die Verwendung derselben Pigmenttypen, die auch im nachzustellenden Farbmuster eingesetzt worden sind. Nur dann, wenn Typ und Teilchengrößenverteilung der eingesetzten Effektpigmente den Komponenten des Farbmusters entsprechen, ist eine exakte metameriefreie Nachstellung überhaupt möglich. Darüber hinaus ist die Topologie der plättchenförmigen Effektpigmente im applizierten Lack von gleichrangiger Bedeutung, da sie letztlich die Ausbildung bzw. Ausprägung der Helligkeits- und Farbeffekte bestimmt.

Die Nachstellung von Farbtönen unbekannter Pigmentierung im Koloristiklabor wird heute durch computergestützte Methoden der Farbrezeptberechnung unterstützt. Die Farbrezeptberechnung ist ein Werkzeug für die Pigmentierungsanalyse von Farbtönen unter Zuhilfenahme der Reflexionsspektroskopie im sichtbaren Spektralbereich und unter Verwendung eines geeigneten Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären Medien und damit der meßtechnisch erfaßbaren Reflexionsspektren.

Die Qualität der berechneten Rezepte hängt von der Standardisierung aller Komponenten eines Mischlacksystems und der Konstanz der Applikationsparameter ab. Alle Abweichungen in der Topologie der Pigmente in der aktuell vorliegenden Farbtonvorlage von der Topologie der Pigmente im zur Nachstellung eingesetzten Bindemittelsystem führen zwangsläufig zu qualitativ schlechteren Simulationsergebnissen (Abb. 2). Orientieren sich die Effektpigmente im nachzustellenden Farbmuster und in dem für die Ausarbeitung verwendeten Bindemittelsystem unterschiedlich, gibt es zwei Möglichkeiten: (i) im eigenen Bindemittelsystem liegt eine schlechtere horizontale Ausrichtung der plättchenförmigen Pigmentteilchen vor, und (ii) die Orientierung im eigenen Bindemittelsystem ist besser als in dem nachzustellenden Farbton.

Im ersten Fall ist mit dem eigenen Bindemittelsystem eine exakte Nachstellung des zu bearbeitenden Farbtons nicht möglich. Bei besserer Orientierung der Teilchen im eigenen Lacksystem kann ihre Topologie durch Zugabe koloristisch unwirksamer Füllstoffe/Pigmente mit geeigneter Teilchengrößenverteilung gestört und der im nachzustellenden Farbmuster vorliegenden Topologie angepaßt werden. Da diese Füllstoffe/Pigmente aber auf Grund der mit dem Einbettungsmedium vergleichbaren Brechzahl koloristisch nicht wirksam sind, können sie im Rahmen der Färbemittleichung nicht wie ein Pigment behandelt und in die Farbrezeptrechnung einbezogen werden. In der herkömmlichen Farbrezeptberechnung von Effektfarbtönen kann der Einflußfaktor Topologie daher nicht berücksichtigt werden.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Farbrezeptberechnung von Effektfarbtönen bereitzustellen, welches den Einfluß der Teilchentopologie der Effektpigmente quantitativ berücksichtigt, damit die Genauigkeit der Farbrezeptberechnung erhöht und die Zahl der erforderlichen Tönschritte bei der Ausarbeitung eines Farbrezeptes wesentlich reduziert.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Farbrezeptberechnung von Effektfarbtönen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- i) für jedes einem Färbemittelsystem zugrundeliegende Pigment eine Eichstaffel erstellt wird und die zugehörigen Reflexionsfaktoren experimentell ermittelt werden,
- ii) aus den gemessenen Reflexionsfaktoren für jedes dem Färbemittelsystem zugrundeliegende Pigment unter Verwendung eines Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären Medien die optischen Materialparameter bestimmt werden,
- iii) aus allen dem Färbesystem zugrundeliegenden plättchenförmigen Effektpigmenten und jeweils einer fixen Menge eines oder mehrerer koloristisch inerte topologiebeeinflussender Füllstoffe sogenannte

Pseudopigmente gebildet werden, von denen über eine Eichstaffel ebenfalls die optischen Materialparameter bestimmt werden,

- iv) und bei Vorgabe von Rezeptkomponenten bzw. Pigmenten und/oder
zugehörigen Pseudopigmenten aus einem Färbemittelsystem anhand der
optischen Materialparameter unter Verwendung eines geeigneten
Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären
Medien die Reflexionsspektren eines nachzustellenden Effektfarbtönen
rechnerisch simuliert werden, wobei sich für jedes Pigment, jedes
Pseudopigment und den topologiebeeinflussenden Füllstoff die zugehörige
Menge ergibt.

Als Färbemittelsysteme sollen beliebige Systeme von Absorptions- und/oder
Effektpigmenten verstanden werden. Anzahl und Auswahl der Pigmentkomponenten
sind dabei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Sie können den jeweiligen
Erfordernissen beliebig angepaßt werden. Beispielsweise können einem solchen
Färbemittelsystem alle Pigmentkomponenten eines standardisierten Mischlacksystems
zugrunde liegen.

Als koloristisch inerte Füllstoffe sind alle Stoffe/Verbindungen zu verstehen, die
einerseits koloristisch unwirksam sind, d.h. die eine sehr geringe Eigenabsorption
zeigen und deren Brechzahl ähnlich der Brechzahl des Einbettungsmediums ist, und
die andererseits in der Lage sind, die Orientierung (parallele Ausrichtung) der
Effektpigmente in der Oberflächenbeschichtung, d.h. im applizierten Lackfilm, zu
beeinflussen. Im folgenden sind beispielhaft einsetzbare inerte Stoffe/Verbindungen
genannt, ohne jedoch den Begriff koloristisch inerte topologiebeeinflussende Füllstoffe
auf diese Beispiele zu beschränken. Geeignete inerte Füllstoffe entsprechend der
Definition können beispielsweise transparente oder semitransparente Füllstoffe oder
Pigmente sein, wie z.B. Bariumsulfat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat,
kristallines Siliziumdioxid, amorphe Kieselsäure, Aluminiumoxid, Mikrokugeln oder
Mikrohohlkugeln z.B. aus Glas, Keramik oder Polymeren mit Größen von
beispielsweise 0,1-50 μm . Weiterhin können als inerte Füllstoffe beliebige feste inerte

organische Partikel, wie z.B. Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, mikronisiertes Polyolefinwachs und mikronisiertes Amidwachs, eingesetzt werden. Die inerten Füllstoffe können jeweils auch in Mischung eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch jeweils nur ein Füllstoff eingesetzt.

5

Unter Effektpigmenten sind alle Pigmente zu verstehen, die einen plättchenförmigen Aufbau zeigen und einer Oberflächenbeschichtung spezielle dekorative Farbeffekte verleihen. Bei den Effektpigmenten handelt es sich beispielsweise um alle in der Fahrzeug- und Industrielackierung üblicherweise einsetzbaren effektgebenden Pigmente. Beispiele für derartige Effektpigmente sind reine Metallpigmente, wie z.B. Aluminium-, Eisen- oder Kupferpigmente, Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichteter Glimmer, eisenoxidbeschichteter Glimmer, mischoxidbeschichteter Glimmer (z.B. mit Titandioxid und Fe_2O_3 oder Titandioxid und Cr_2O_3), metalloxidbeschichtetes Aluminium, oder Flüssigkristallpigmente.

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Farbrezeptberechnung ist anwendbar für beliebige Kombinationen von Effektpigmenten sowie für beliebige Kombinationen verschiedener Effektpigmente mit farbgebenden Absorptionspigmenten.

20

Bei den farbgebenden Absorptionspigmenten handelt es sich beispielsweise um übliche in der Lackindustrie einsetzbare organische oder anorganische Absorptionspigmente. Beispiele für organische Absorptionspigmente sind Azopigmente, Phthalocyanin-, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für anorganische Absorptionspigmente sind Eisenoxidpigmente, Titandioxid und Ruß.

25

Eine unabdingbare Voraussetzung für das erfindungsgemäße Verfahren zur Farbrezeptberechnung ist die Kenntnis der optischen Materialparameter aller ein Mischsystem aufbauenden Mischlacke bzw. Pigmente. Zur Beschreibung der Reflexionsindikatrix von Effektfarbtönen muß ein Strahlungstransportmodell gewählt werden, mit dem die Winkelabhängigkeit des Reflexionsfaktors in hinreichender Genauigkeit beschrieben werden kann.

30

Ein möglicher Ansatz ist beispielsweise die azimutunabhängige Form der Strahlungstransportgleichung

$$\mu \frac{dI(x, \mu)}{dx} = -(\kappa + \sigma) I(x, \mu) - \frac{\sigma}{2} \int_{-1}^1 p(\mu, \mu') I(x, \mu') d\mu' + \frac{\sigma}{4\pi} I_o p(\mu, -\mu_o) e^{-(\kappa + \sigma)x/\mu_o}$$

Dieses Modell verknüpft makroskopisch meßbare Größen wie die Reflexion mit pigmentoptischen Materialparametern wie dem Absorptions- (κ) und dem Streukoeffizienten (σ) sowie der Phasenfunktion ($p(\mu, \mu')$).

Es kann jedoch auch ein beliebiges allgemeingültigeres theoretisches Modell zur Beschreibung der Strahlungsdiffusion in pigmentierten Medien angewendet werden.

Die azimutunabhängige Strahlungstransportgleichung verknüpft die Intensität $I(x, \mu)$ der Strahlung in der geometrischen Tiefe x mit den optischen Materialparametern der Pigmente. Neben dem Absorptions- (κ) und dem Streukoeffizienten (σ) ist die Phasenfunktion $p(\mu, \mu')$ zu bestimmen, die die Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung an den einzelnen Pigmentteilchen beschreibt, wobei $\mu = \cos\Theta$ gilt (Θ = Streuwinkel).

Alle optischen Materialparameter (Streukoeffizient, Absorptionskoeffizient, Phasenfunktion) setzen sich bei Gemischen additiv aus den mit der jeweiligen Pigmentkonzentration gewichteten Einzelbeiträgen zusammen. Die optischen Materialparameter werden aus den Reflexionsfaktoren über eine Eichstaffel experimentell ermittelt. Sind diese Materialgrößen bekannt, kann das Reflexionsverhalten beliebig pigmentierter opaker oder transparenter Lacke mit Hilfe der Strahlungstransportgleichung quantitativ für jede Meßgeometrie berechnet werden.

Die optischen Materialparameter beschreiben die Eigenschaften der Pigmente, wie sie im jeweiligen Bindemittelsystem dispergiert vorliegen. Sie sind wellenlängenabhängig und müssen für jede gewünschte Wellenlänge ermittelt werden. Im einfachsten Fall wird für jedes Pigment ein spezifischer Satz von Eichtafeln präpariert und der Reflexionsfaktor oder der Strahldichtefaktor bei verschiedenen Beleuchtungs- und

Beobachtungsgeometrien im interessierenden Spektralbereich vermessen.

Beispielsweise können dazu Eichtafeln hergestellt werden mit dem Vollton des Pigmentes und mit Abmischungen des reinen Pigmentes mit Schwarz oder Weiß für den Fall opaker Beschichtungen oder transparenter Beschichtungen eines Pigmentes über zwei verschiedenen Untergründen mit bekannter Reflexion, wie z.B. Weiß und Schwarz.

Da die Topologie der plättchenförmigen Effektpigmente im Lackfilm die Winkelabhängigkeit mit bestimmt, können mit dem generierten optischen Eichdatenbestand eines Mischsystems nur Farbtöne mit vergleichbarer Pigmenttopologie rechnerisch ausgearbeitet werden. Liegt im nachzustellenden Farbton eine bessere Ausrichtung der Effektpigmente vor als im Mischsystem, ist dieser nur mit Qualitätseinbußen bedingt nachstellbar. Ist dagegen die horizontale Ausrichtung der Effektpigmente im nachzustellenden Farbton schlechter als in dem Mischsystem, kann mit topologiebeeinflussenden aber koloristisch inerten Füllstoffen geeigneter Teilchengrößenverteilung die räumliche Anordnung der Effektpigmente im Mischsystem angeglichen werden. Da diese Füllstoffe wegen der mit dem Einbettungsmedium vergleichbaren Brechzahl keinen partikulären Charakter im Sinne der Strahlungstransporttheorie besitzen, können bei ihnen nicht wie bei den Pigmenten optische Materialparameter bestimmt werden.

Erfindungsgemäß werden daher im vorliegenden Verfahren zur Farbrezeptberechnung sogenannte Pseudopigmente gebildet, indem die plättchenförmigen Effektpigmente jeweils mit einer fixen Menge eines oder mehrerer topologiebeeinflussender aber ansonsten koloristisch unwirksamer Füllstoffe (siehe vorstehende Definition) gemischt werden. Von den Pseudopigmenten werden dann in analoger Vorgehensweise wie bei den anderen in einem Färbemittelsystem enthaltenen Pigmenten über eine Eichstaffel die optischen Materialparameter ermittelt.

Die Pseudopigmente sind in ihrer Topologie gegenüber den reinen Effektpigmenten erheblich gestört. In der Farbrezeptberechnung kann durch Mischen des topologisch ungestörten Effektpigmentes mit dem topologisch gestörten Pseudopigment zwischen

den Topologien beider Pigmente kontinuierlich interpoliert werden. Die Rezeptrechnung liefert neben der zugehörigen Menge für jedes Pigment gleichzeitig die Zugabemenge des topologiebeeinflussenden Füllstoffes.

5 Darüber hinaus kann durch die Berücksichtigung der Brechung des Flop-Verhaltens der Pigmentplättchen in der Simulation sichergestellt werden, daß auch alle erforderlichen Buntkomponenten (Absorptionspigmente) in ein Rezept eingerechnet werden können. Ohne Brechung des Effektes tritt in der Farbrezeptberechnung häufig das Phänomen auf, daß eigentlich erforderliche Buntkomponenten in der Simulation in
10 ihrer Konzentration auf Null gezogen werden, da sie die Zielgröße der Iteration (Summe der gewichteten Fehlerquadrate) verschlechtern. Diese Verschlechterung des Ergebnisses ist hier nur deshalb zu erwarten, weil die effektgebende Komponente sich im Vergleich zum nachzustellenden Farbton zu gut orientiert, was zu großen Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Reflexionsindikatrix (Abb. 2)
15 Anlaß gibt.

Die maximal verfügbare Menge des inerten Füllstoffes hängt bei dieser Vorgehensweise von der eingesetzten Füllstoffmenge bei der Erstellung der Eichtafeln zur Bestimmung der optischen Materialparameter für die Pseudopigmente ab. Dieser
20 Abmischungsanteil sollte in der Weise gewählt werden, daß im Ergebnis zwischen ungestörter und gestörter Pigmentvariante in hinreichender Genauigkeit interpoliert werden kann und eine hinreichende Menge des inerten Füllstoffes in Rezepte eingerechnet werden kann. Dieser Sachverhalt kann daher nur experimentell verifiziert werden.

25 Zur instrumentellen Charakterisierung der optischen Eigenschaften gefärbter Oberflächenbeschichtungen beliebiger Pigmentierung, d.h. zur meßtechnischen Erfassung der Reflexionsfaktoren wird üblicherweise ein Goniospektralphotometer verwendet. Es kann ein stationäres oder portables Goniospektralphotometer mit
30 symmetrischer (z.B. $0^\circ/\alpha$ bzw. $\alpha/0^\circ$) oder asymmetrischer (z.B. $45^\circ/\alpha$ bzw. $\alpha/45^\circ$) Meßgeometrie eingesetzt werden. Der abzudeckende Bereich des Beobachtungswinkels richtet sich nach der jeweils verwendeten Näherung für die

Strahlungstransportgleichung. Es können sowohl Geräte mit Beleuchtungs- als auch mit Beobachtungsmodulation verwendet werden (siehe Abb. 1). Bei symmetrischer Meßgeometrie wird senkrecht zur Probenoberfläche beleuchtet (beobachtet) und bei verschiedenen Polarwinkeln Θ ($0^\circ < \Theta < 90^\circ$) beobachtet (beleuchtet). Die Apertur der Beleuchtungs- und Beobachtungsoptik sollte dabei nicht zu groß gewählt werden.

Alternativ dazu kann bei Verwendung einer asymmetrischen Meßgeometrie beispielsweise unter einem Polarwinkel von 45° beleuchtet (beobachtet) werden und für die Beobachtung mehrere Winkel ϵ aus dem Bereich $0^\circ < \epsilon < 90^\circ$ selektiert werden, wobei ϵ als Differenzwinkel zum Glanzwinkel zu verstehen ist (siehe Abb. 1).

Die Materialparameter werden dann durch Anpassung der Strahlungstransportgleichung oder eines allgemeingültigeren Modells im Sinne der L_2 -Norm an diese experimentellen Daten, wie vorstehend beschrieben, ermittelt.

Das beschriebene Verfahren ist zwanglos implementierbar für alle Werkzeuge der computergestützten Pigmentierungsanalyse auf der Grundlage der Reflexionsspektroskopie wie der Kombinationsrezeptberechnung und der Korrekturrezeptberechnung. Im ersten Fall werden automatisch alle vom Anwender vorgegebenen Kombinationen von m Konstituenten eines n -komponentigen Mischsystems durchgerechnet und nach einem anwenderdefinierten Kriterium sortiert (wie z. B. der Farbdifferenz, dem Metamerie-Index oder der gewichteten Fehlerquadratsumme). Die Berücksichtigung der Topologie erfolgt dabei in Analogie zu der interaktiven Rezeptausarbeitung, bei der der Anwender die für ein Rezept zu verwendenden Pigmente selektiert. Die Gesamtzahl aller unterscheidbaren Rezepte kann durch den formelmäßigen Zusammenhang berechnet werden.

$$C_m^n = \binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Da das ausgemischte Rezept in der Regel aus verschiedenen Gründen noch eine visuell und instrumentell erfaßbare Farbdifferenz zum Sollfarbton aufweist, wäre eine Möglichkeit zur Rezeptkorrektur mit dem Ziel einer Verminderung der Abweichungen

ein wünschenswertes Hilfsmittel für den Koloristen. Hierzu sind für den Fall der Uni-Farbtöne verschiedene Methoden entwickelt worden, die alle auch auf den Bereich der Effektfarbtöne übertragen werden können. Auch auf die Korrekturrezeptberechnung kann - unabhängig von der Art des gewählten Verfahrens (z. B. Korrekturfaktor-
5 Verfahren) - die beschriebene Methode zur Berücksichtigung der Topologie von Effektpigmenten ohne weitere Modifikation angewendet werden, da auch zur Rezeptkorrektur wieder auf den Algorithmus der Farbrezeptberechnung zurückgegriffen werden muß.

10 Die Verbesserung im erfindungsgemäßen Verfahren zur Farbrezeptberechnung gegenüber herkömmlichen Methoden besteht in der Verwendung der umfassenden optischen Materialparameter der Pigmente, die mit Hilfe der Strahlungstransportgleichung aus einer Eichstaffel ermittelt werden müssen, wobei der Einfluß der Teilchentopologie quantitative Berücksichtigung findet.

15 Die Erfindung wird im folgenden anhand des Beispiels und der Zeichnungen näher erläutert.

Die Abbildungen zeigen:

20 Abb. 1: Zusammenstellung der in Goniospektralphotometern eingesetzten Meßgeometrien. Links sind Systeme mit Beobachtungs- und rechts mit Beleuchtungsmodulation dargestellt. Der Meßwinkel $|\epsilon|$ wird dabei auf den Spiegelwinkel bezogen. Befinden sich Lichtquelle und Empfänger auf derselben Seite des Spiegelwinkels, hat der Meßwinkel positives Vorzeichen. Wenn sich Lichtquelle
25 und Empfänger auf verschiedenen Seiten des Spiegelwinkels befinden, erhält der Meßwinkel ein negatives Vorzeichen.

30 Abb. 2: Das obere Diagramm zeigt qualitativ den Einfluß der Teilchentopologie auf die Reflexionsindikatrix von Effektfarbtönen am Beispiel eines Systems mit lamellaren Al-Pigmenten als Effektgeber. Im unteren Diagramm ist die Winkelabhängigkeit der

Helligkeit (L^*) eines Al-Purtons für den Fall ungestörter (Δ) und gestörter (∇) Teilchentopologie dargestellt.

Abb. 3: Experimentell vermessene Reflexionsfläche eines beigefarbenen Effektfarbtönen im sichtbaren Spektralbereich ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) und einem erfaßten Winkelbereich von $20^\circ \leq \epsilon \leq 65^\circ$). Dieser Farbton kann durch Kombination eines brillanten Al-Pigmentes mit einem Gelb- und einem Schwarz-Pigment nachgestellt werden.

Abb. 4: Experimentell gemessene und berechnete Reflexionsspektren für den in Abb. 3 dargestellten beigefarbenen Effektfarbton für den Fall ungestörter (links) und gestörter Teilchentopologie (rechts). Parameter der Kurvenscharen ist der Beobachtungswinkel. Wegen der besseren Übersicht sind nur die Spektren einiger Winkel abgebildet. In beiden Fällen sind die gemessenen Spektren durchgezogen und die berechneten Spektren gestrichelt dargestellt worden.

Abb. 5: Winkelabhängigkeit der farbmétrischen Maßzahlen für den in Abb. 3 dargestellten beigefarbenen Effektfarbton sowie der gerechneten Farbrezepte für die Fälle ungestörter und gestörter Teilchentopologie.

STD - Standard

OIF - ohne inerten Füllstoff

MIF - mit inertem Füllstoff

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Farbrezeptberechnung soll an der Nachstellung eines für den Automobilbereich typischen Effektfarbtönen demonstriert werden. Es liegt eine Farbtonvorlage mit einem beigefarbenen Effektfarbton (Toyota Beige Metallic) vor, zu der eine entsprechende Rezeptausarbeitung erfolgen soll.

Zunächst wird die Farbtonvorlage mit einem Goniospektralphotometer vermessen. Abb. 3 zeigt die gemessene Reflexionsfläche für den Wellenlängenbereich $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ und den Winkelbereich $20^\circ \leq \epsilon \leq 65^\circ$ für den Fall senkrechter

Einstrahlung. Wie Abb. 3 zu entnehmen ist, weist dieser beige-farbene Effekt-farbtone eine deutliche Winkelvariation auf. Als effektgebende Komponente ist hier ein brillantes Al-Pigment mit sehr großem Winkelgang verwendet worden. Für die Nachstellung werden zusätzlich ein gelbes Absorptionspigment und Ruß vorgegeben.

5 An Hand der optischen Materialparameter der vorgegebenen Pigmente kann nun die Reflexionsfläche simuliert werden. In der Simulation der Reflexionsfläche zeigt sich jedoch (siehe Abb. 4 links), daß sich das Al-Pigment im verwendeten Lacksystem besser orientiert als in dem nachzustellenden Farbmuster. Dadurch wird die Nachstellung im glanzwinkelnahen Bereich zu hell und im glanzfernen Bereich zu

10 dunkel. Dieser Fall ist günstig, da der Effekt im eigenen Bindemittelsystem gebrochen werden muß, um die Reflexionseigenschaften des Referenzfarbtone zu erreichen. Durch Berücksichtigung der dem vorgegebenen Al-Pigment zugehörigen gestörten Pseudokomponente kann diese Diskrepanz nahezu vollständig beseitigt werden. Aus Abb. 4 rechts ist ersichtlich, daß nun die Reflexionsflächen von Farbtonevorlage und

15 Simulation sehr gut übereinstimmen. Diese deutliche Verbesserung des Simulationsergebnisses spiegelt sich auch in den farbmétrischen Daten beider berechneter Rezepte wieder, die in Abb. 5 zusammengestellt worden sind. Ohne Störung der Teilchentopologie liegt der mittlere Farbabstand des ausgemischten Erstrezeptes bei $\langle \Delta E^*_{ab} \rangle \approx 8.9$ CIELAB-Einheiten, der durch Einbeziehung der

20 topologiegestörten Variante in die Rechnung erheblich verkleinert werden kann $\langle \Delta E^*_{ab} \rangle \approx 0.8$. Im letzteren Fall muß lediglich auf Grund der bestehenden Bunttonwinkeldifferenz die Buntkomponente (Gelb) des Rezeptes nachjustiert werden. Die rechnerischen farbmétrischen Ergebnisse entsprechen denen der jeweiligen

25 ausgemischten Formel.

25

30

In der nachfolgenden Tabelle sind die gerechneten Rezeptiererergebnisse (ermittelte Konzentration aller Komponenten) für den beigefarbenen Effektfarbtön (Farbtönvorlage) für den Fall ungestörter Pigmenttopologie und den Fall gestörter Pigmenttopologie zusammengefaßt. Beide Rezepte enthalten als pigmentäre Bestandteile Aluminiumpigmente, Gelbpigmente und Ruß. Bei dem topologiesensitiven Rezept ($C_{\text{gestört}}$) kommt noch der die Orientierung des Aluminiumpigmentes beeinflussende Füllstoff hinzu.

	$C_{\text{ungestört}}$ (%)	$C_{\text{gestört}}$ (%)
Al-Pigment	66,21	60,00
Gelb-Pigment	19,16	15,21
Ruß	14,64	16,59
Füllstoff	-----	8,21

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Farbrezeptberechnung pigmentierter Effektfarbtöne, dadurch gekennzeichnet, daß
 - i) für jedes einem Färbemittelsystem zugrundeliegende Pigment eine Eichstaffel erstellt wird und die zugehörigen Reflexionsfaktoren experimentell ermittelt werden,
 - ii) aus den gemessenen Reflexionsfaktoren für jedes dem Färbemittelsystem zugrundeliegende Pigment unter Verwendung eines Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären Medien die optischen Materialparameter bestimmt werden,
 - iii) aus allen dem Färbesystem zugrundeliegenden plättchenförmigen Effektpigmenten und jeweils einer fixen Menge eines oder mehrerer koloristisch inerte topologiebeeinflussender Füllstoffe sogenannte Pseudopigmente gebildet werden, von denen über eine Eichstaffel ebenfalls die optischen Materialparameter bestimmt werden,
 - iv) und bei Vorgabe von Rezeptkomponenten bzw. Pigmenten und/oder zugehörigen Pseudopigmenten aus einem Färbemittelsystem anhand der optischen Materialparameter unter Verwendung eines geeigneten Strahlungstransportmodells zur Beschreibung der Lichtdiffusion in partikulären Medien die Reflexionsspektren eines nachzustellenden Effektfarbtönen rechnerisch simuliert werden, wobei sich für jedes Pigment, jedes Pseudopigment und den topologiebeeinflussenden Füllstoff die zugehörige Menge ergibt.

2. Verfahren zur Farbrezeptberechnung pigmentierter Effektfarbtöne gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Strahlungstransportmodell die azimuthunabhängige Form der Strahlungstransportgleichung ist.
3. Verfahren zur Farbrezeptberechnung pigmentierter Effektfarbtöne gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ermittlung der optischen Materialparameter der Reflexionsfaktor oder der Strahldichtefaktor bei verschiedenen Beleuchtungs- und Beobachtungsgeometrien im interessierenden Spektralbereich bestimmt werden.

1/5

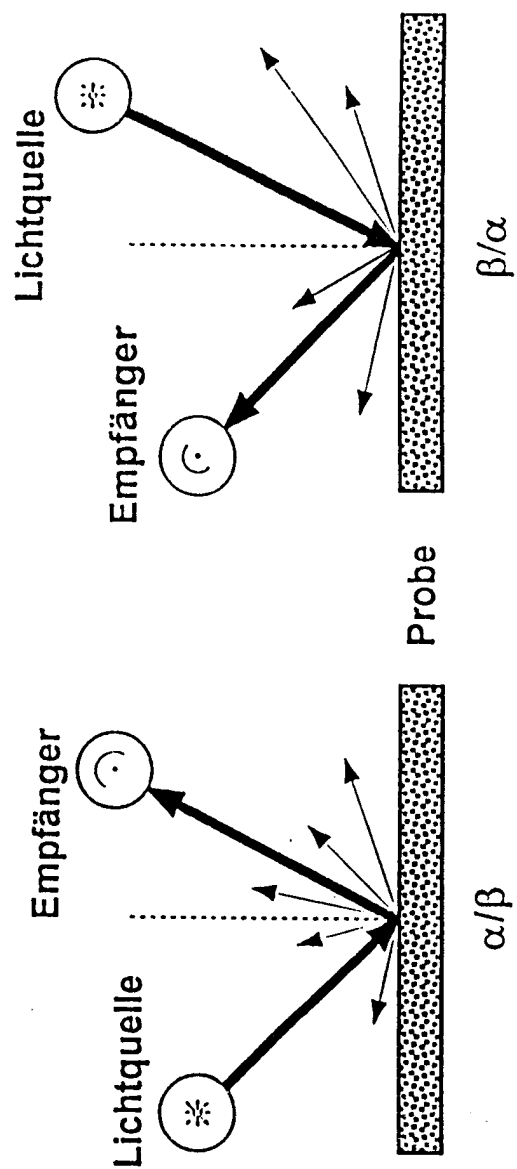


FIG.1

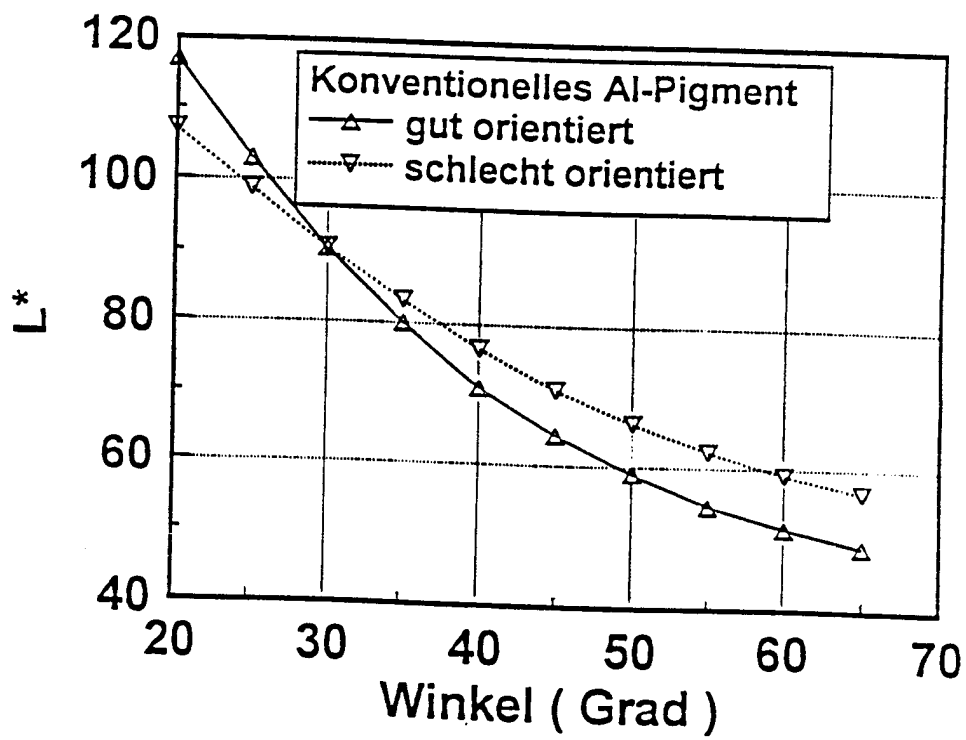
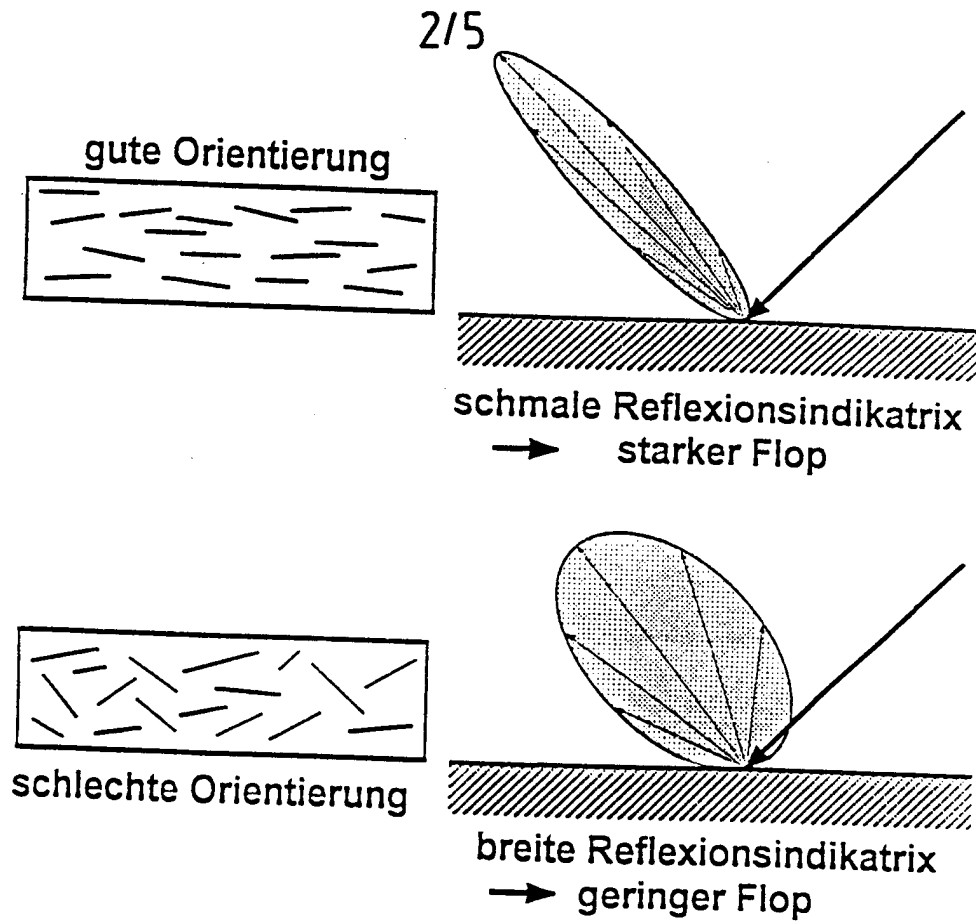


FIG. 2

3/5

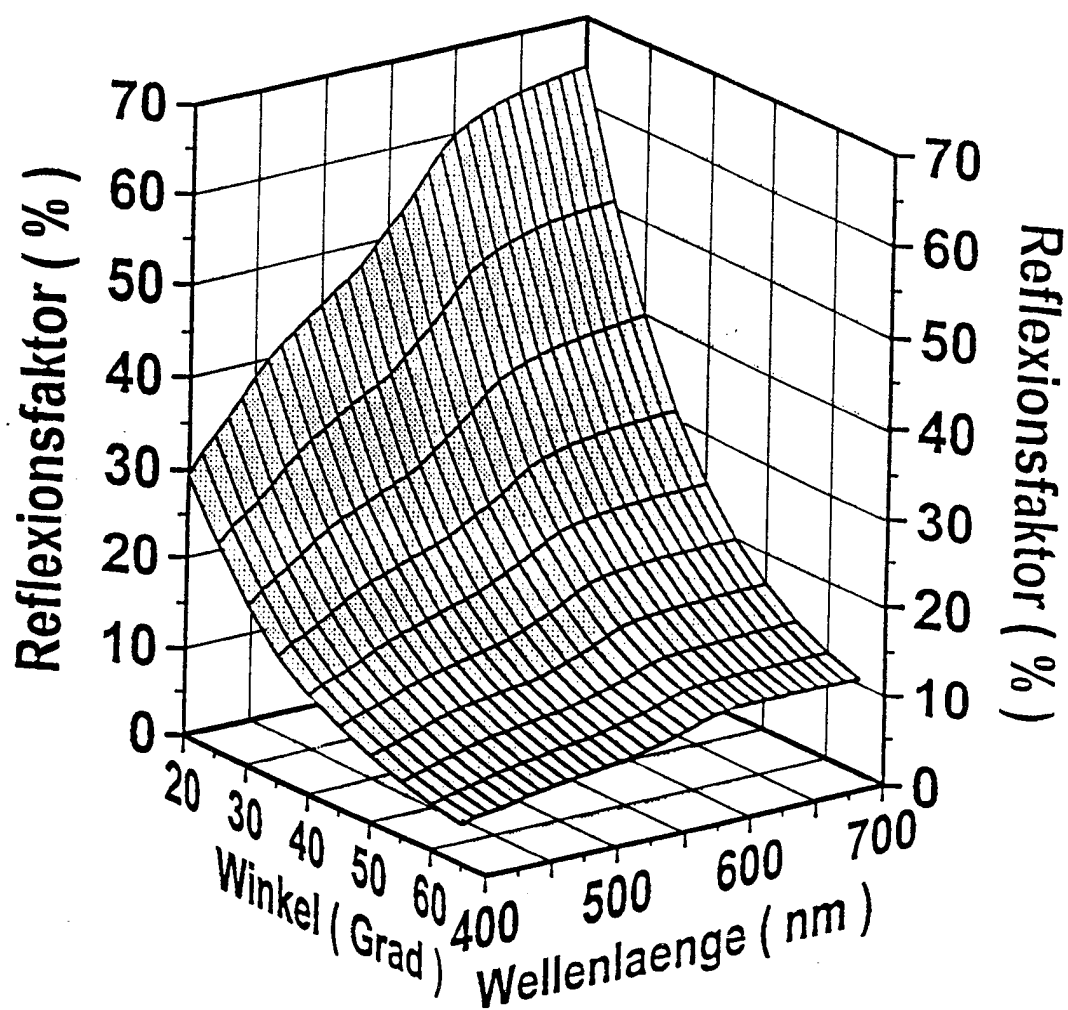


FIG.3

4/5

Farbrezeptberechnung für Toyota Beige Metallic

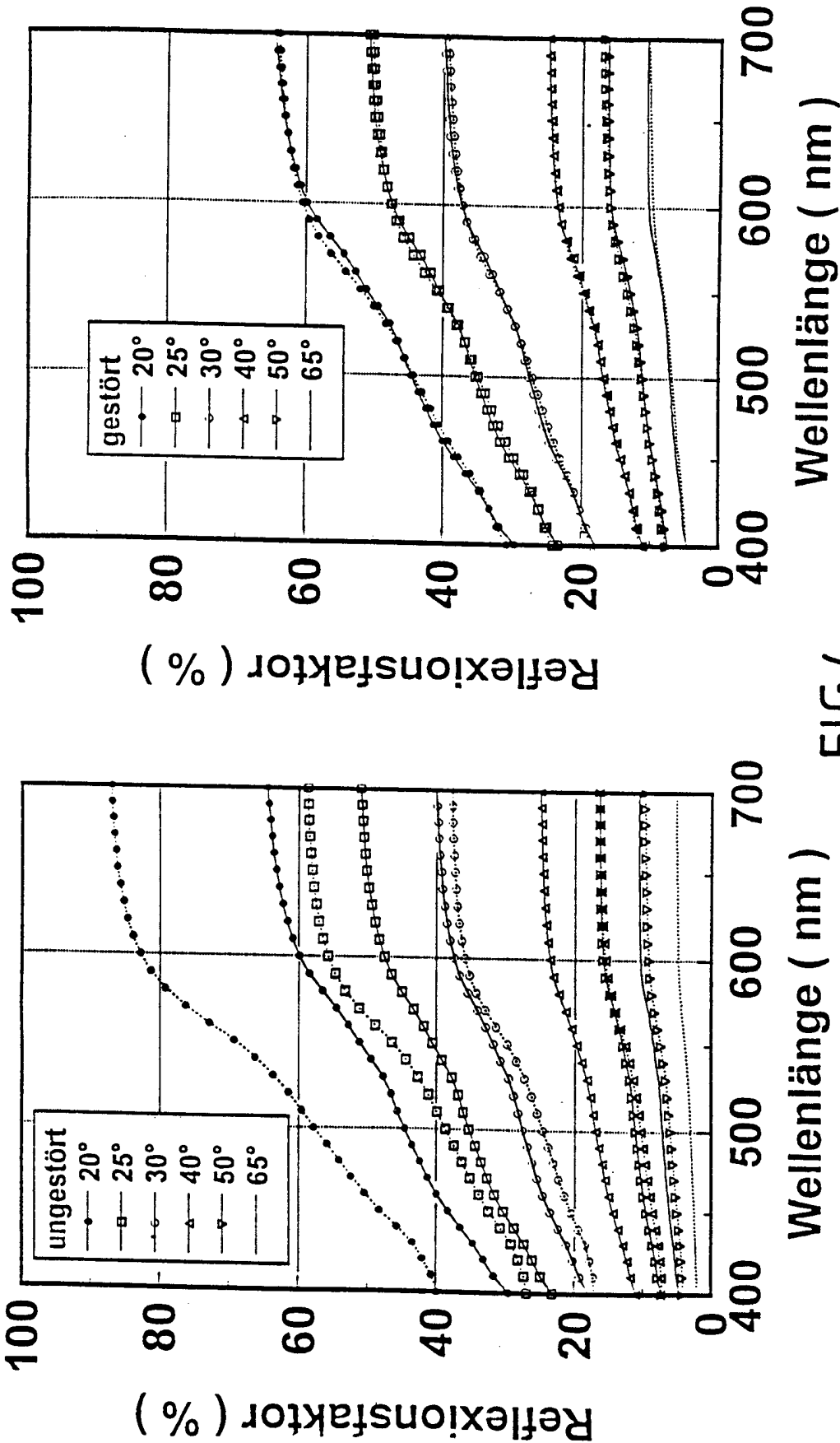


FIG.4

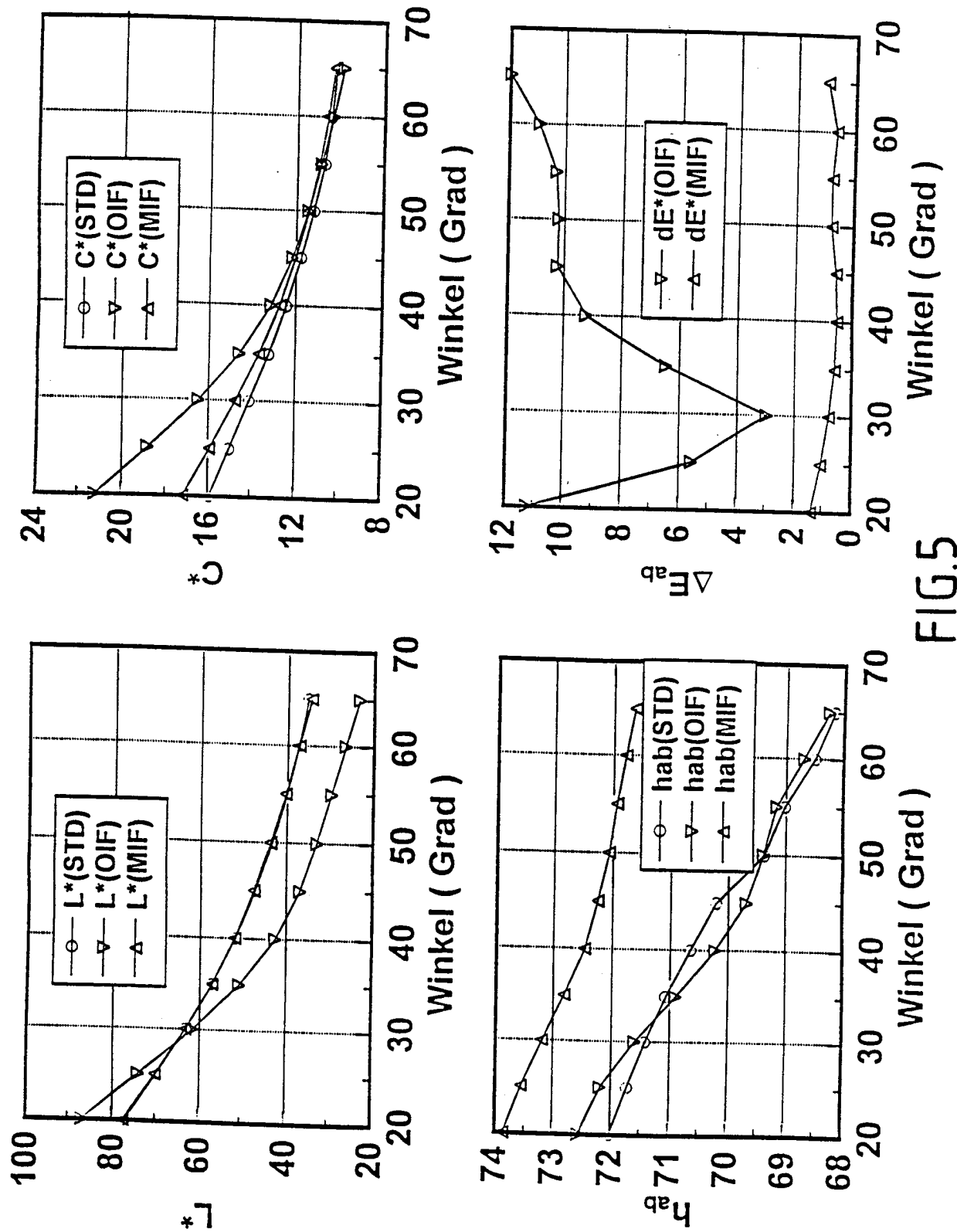


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01J3/46 G01N21/47

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 231 472 A (MARCUS) 27 July 1993 see abstract see column 13, line 6 - line 20 see column 21, line 15 - line 55 see column 27, line 47 - line 63 see column 28, line 13 - line 52 see column 28, line 59 - column 30, line 4; figures 2,3	1-3
A	US 4 711 580 A (VENABLE) 8 December 1987 see abstract see column 2, line 44 - line 48 see column 5, line 11 - column 8, line 9 see column 8, last paragraph - column 9, line 31 see column 15, line 33 - line 38 see claims 28,29 --- -/-	1,3

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1998

Date of mailing of the international search report

17/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, R.M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/02699

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 293 448 A (HONDA) 27 March 1996 see abstract ----	1,3
A	US 4 479 718 A (ALMAN) 30 October 1984 see abstract ----	1,3
A	US 3 690 771 A (ARMSTRONG) 12 September 1972 see abstract; claim 1 ----	1,3
A	US 3 916 168 A (MCCARTY) 28 October 1975 see abstract -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02699

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5231472	A	27-07-1993	NONE	
US 4711580	A	08-12-1987	NONE	
GB 2293448	A	27-03-1996	JP 8145797 A US 5583642 A	07-06-1996 10-12-1996
US 4479718	A	30-10-1984	NONE	
US 3690771	A	12-09-1972	BE 765205 A CA 989976 A DE 2116843 A FR 2092013 A GB 1349085 A ZA 7102046 A	30-08-1971 25-05-1976 21-10-1971 21-01-1972 27-03-1974 29-12-1971
US 3916168	A	28-10-1975	AU 7405074 A CA 1024653 A DE 2447630 A FR 2246865 A GB 1460212 A JP 50067176 A NL 7412753 A ZA 7406445 A	15-04-1976 17-01-1978 17-04-1975 02-05-1975 31-12-1976 05-06-1975 11-04-1975 26-05-1976

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 G01J3/46 G01N21/47

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 231 472 A (MARCUS) 27. Juli 1993 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 13, Zeile 6 - Zeile 20 siehe Spalte 21, Zeile 15 - Zeile 55 siehe Spalte 27, Zeile 47 - Zeile 63 siehe Spalte 28, Zeile 13 - Zeile 52 siehe Spalte 28, Zeile 59 - Spalte 30, Zeile 4; Abbildungen 2,3 ----	1-3
A	US 4 711 580 A (VENABLE) 8. Dezember 1987 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 48 siehe Spalte 5, Zeile 11 - Spalte 8, Zeile 9 siehe Spalte 8, letzter Absatz - Spalte 9, Zeile 31 siehe Spalte 15, Zeile 33 - Zeile 38 siehe Ansprüche 28,29 ----- -/--	1,3

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thomas, R.M.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 293 448 A (HONDA) 27. März 1996 siehe Zusammenfassung ---	1,3
A	US 4 479 718 A (ALMAN) 30. Oktober 1984 siehe Zusammenfassung ---	1,3
A	US 3 690 771 A (ARMSTRONG) 12. September 1972 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1 ---	1,3
A	US 3 916 168 A (MCCARTY) 28. Oktober 1975 siehe Zusammenfassung -----	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/02699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5231472 A	27-07-1993	KEINE	
US 4711580 A	08-12-1987	KEINE	
GB 2293448 A	27-03-1996	JP 8145797 A	07-06-1996
		US 5583642 A	10-12-1996
US 4479718 A	30-10-1984	KEINE	
US 3690771 A	12-09-1972	BE 765205 A	30-08-1971
		CA 989976 A	25-05-1976
		DE 2116843 A	21-10-1971
		FR 2092013 A	21-01-1972
		GB 1349085 A	27-03-1974
		ZA 7102046 A	29-12-1971
US 3916168 A	28-10-1975	AU 7405074 A	15-04-1976
		CA 1024653 A	17-01-1978
		DE 2447630 A	17-04-1975
		FR 2246865 A	02-05-1975
		GB 1460212 A	31-12-1976
		JP 50067176 A	05-06-1975
		NL 7412753 A	11-04-1975
		ZA 7406445 A	26-05-1976